

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **Ayumu IKEMOTO**

Group Art Unit: **Not Yet Assigned**

Serial No.: **Not Yet Assigned**

Examiner: **Not Yet Assigned**

Filed: **July 9, 2003**

For: **HOSE**

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Date: July 9, 2003

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2002-204405, filed July 12, 2002

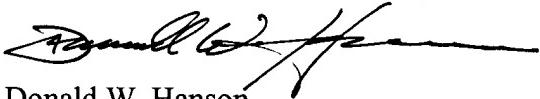
In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

ARMSTRONG, WESTERMAN & HATTORI, LLP



Donald W. Hanson
Attorney for Applicant
Reg. No. 27,133

DWH/jaz
Atty. Docket No. **030530**
Suite 1000
1725 K Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
(202) 659-2930



23850

PATENT TRADEMARK OFFICE

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 7月12日

出願番号
Application Number:

特願2002-204405

[ST.10/C]:

[JP2002-204405]

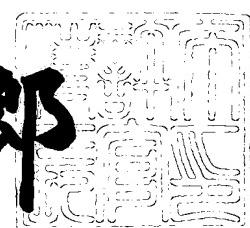
出願人
Applicant(s):

東海ゴム工業株式会社

2003年 3月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3021465

【書類名】 特許願
 【整理番号】 TK14-47
 【提出日】 平成14年 7月12日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 F16L 11/00
 【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内
 【氏名】 池本 歩
 【特許出願人】
 【識別番号】 000219602
 【氏名又は名称】 東海ゴム工業株式会社
 【代理人】
 【識別番号】 100079382
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 西藤 征彦
 【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 026767
 【納付金額】 21,000円
 【提出物件の目録】
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9713251
 【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ホース

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム層と、補強糸層との積層構造を有するホースであって、

上記ゴム層が、下記の(A)～(D)および(E)を用いて形成されていることを特徴とするホース。

(A) エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体およびエチレン-プロピレン共重合体の少なくとも一方からなるゴム。

(B) 過酸化物加硫剤。

(C) レゾルシノール系化合物。

(D) メラミン樹脂。

(E) エポキシ樹脂。

【請求項2】 上記(E)の配合割合が、上記(A)100重量部に対して

1～20重量部の範囲内に設定されている請求項1記載のホース。

【請求項3】 上記補強糸層がアラミド糸を用いて形成されている請求項1または2記載のホース。

【請求項4】 上記(C)と(D)との重量混合比が、 $(C)/(D) = 1/0.5 \sim 1/2$ の範囲内に設定されている請求項1～3のいずれか一項に記載のホース。

【請求項5】 上記(C)の配合割合が、上記(A)100重量部に対して0.1～10重量部の範囲内に設定されている請求項1～4のいずれか一項に記載のホース。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゴム層と、補強糸層との積層構造を有するホースに関するものであり、詳しくは自動車等の車両におけるエンジンとラジエーターとの接続に用いられるラジエーターホース、エンジンとヒーターコアとの接続に用いられるヒーターホース等のエンジン冷却系ホース、クーラー用冷媒輸送ホース、メタノール燃

料ホース、水素燃料ホース等の燃料電池車用ホース、ガソリン燃料ホース等の自動車用ホースに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、自動車等の車両におけるエンジンとラジエーターとの接続に用いられるラジエーターホースや、エンジンとヒーターコアとの接続に用いられるヒーターホース等のエンジン冷却系ホースとしては、例えば、内側ゴム層の外周面に補強糸層が形成され、さらにその外周面に外側ゴム層が形成されてなる3層構造（内側ゴム層／補強糸層／外側ゴム層）のホースが用いられている。このような構成のホースは、例えば、内側ゴム層用材料を押出成型して内側ゴム層を形成し、その外周面にナイロン糸やアラミド糸等の補強糸を編み組みして補強糸層を形成した後、その表面に接着剤を塗布し、さらに外側ゴム層用材料を押出成型して外側ゴム層を形成し、これらを加硫することにより製造されている。なお、ホース各層の接着強度をより高めるために、上記内側ゴム層と補強糸層との界面にも、接着剤を塗布する場合もある。また、補強糸としては、接着剤にてディップ処理したディップ糸が用いられる場合もある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来のホースは、接着剤を用いて補強糸層とゴム層とを接着するため、接着剤の塗布むら等により、補強糸層とゴム層との接着力が不充分で、シール性に劣るという難点がある。また、接着剤の塗布工程が必要であるため、製造工程が複雑でコストも高くなるとともに、接着剤のポットライフの心配や濃度管理等が必要になり、安定生産性に劣るという難点もある。さらには、接着剤の希釈溶媒としてトルエン等の有機溶媒を使用するため、環境汚染等の問題もある。

【0004】

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、特に接着剤を用いることなく、補強糸層とゴム層との接着力が高く、シール性に優れたホースの提供をその目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、本発明のホースは、ゴム層と、補強糸層との積層構造を有するホースであって、上記ゴム層が、下記の（A）～（D）および（E）を用いて形成されているという構成をとる。

- （A）エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体およびエチレン-プロピレン共重合体の少なくとも一方からなるゴム。
- （B）過酸化物加硫剤。
- （C）レゾルシノール系化合物。
- （D）メラミン樹脂。
- （E）エポキシ樹脂。

【0006】

この発明者は、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体（E P D M）等のゴム材に、特定の接着剤成分（レゾルシノール系化合物とメラミン樹脂）を練り込み、これらを過酸化物加硫剤を用いて加硫すると、接着剤を塗布することなく（接着剤レス）、ゴムと被着体との優れた接着力が得られることを見いだし、このようなゴム組成物についてすでに特許出願を行っている（特願2001-17536）。しかし、このゴム組成物について、さらに研究を重ねた結果、ゴム層と補強糸層との積層構造を有するホースにおいては、補強糸層、特にアラミド糸を用いてなる補強糸層との接着性が、場合によっては充分ではなく、補強糸の糸ずれによるホースの品質低下や接着力低下が生じる可能性があることを突き止めた。そこで、ゴム層と補強糸層との接着性に優れたホースを得るべく、銳意研究を重ねた結果、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体（E P D M）等のゴム材に、レゾルシノール系化合物およびメラミン樹脂とともに、エポキシ樹脂を練り込み、これらを過酸化物加硫剤を用いて加硫すると、特に接着剤を塗布することなく、ゴム層と補強糸層との接着力が向上し、シール性に優れたホースが得られることを見いだし、本発明に到達した。

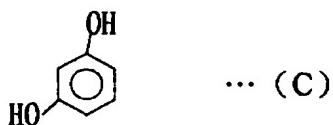
【0007】

この理由は、明らかではないが、以下のように推察される。すなわち、上記レ

ゾルシノール系化合物は主に接着剤として作用するとともに、上記メラミン樹脂は主に接着助剤として作用し、上記レゾルシノール系化合物がメラミン樹脂から CH_2O を供与され、これが補強糸と共有結合等の化学的結合により、接着力が向上するものと思われる。例えば、下記の一般式(C)で表されるレゾルシノール系化合物が、メラミン樹脂から CH_2O を供与され、下記の一般式(C')で表される構造となり、これが補強糸と共有結合等の化学的結合により強固に接着するものと思われる。なお、上記レゾルシノール系化合物の水酸基の一部は、補強糸と水素結合しており、この水素結合も接着効果の向上に補助的に関与しているものと思われる。さらに、上記レゾルシノール系化合物およびメラミン樹脂とともにエポキシ樹脂を用いると、ゴム材と補強糸との分子間力が上がり、補強糸との接着性が向上するものと思われる。

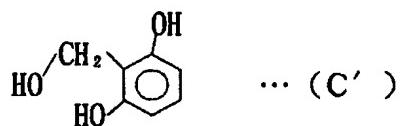
【0008】

【化1】



【0009】

【化2】



【0010】

【発明の実施の形態】

つぎに、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

【0011】

本発明のホースは、特定のゴム層と、補強糸層との積層構造を有する2層以上の構造であれば、特に限定ではなく、例えば、特定のゴム層（内側ゴム層）と補強糸層と特定のゴム層（外側ゴム層）とからなる3層構造（内側ゴム層／補強糸層／外側ゴム層）のホース等があげられる。

【0012】

上記特定のゴム層は、特定のゴム（A成分）と、過酸化物加硫剤（B成分）と、レゾルシノール系化合物（C成分）と、メラミン樹脂（D成分）と、エポキシ樹脂（E成分）とを用いて形成することができる。

【0013】

上記特定のゴム（A成分）としては、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体（E P D M）およびエチレン-プロピレン共重合体（E P M）の少なくとも一方が用いられる。上記E P D Mは、ゴム組成物の基材として用いられるものであれば特に限定するものではないが、ヨウ素価が6～30の範囲、エチレン比率が48～70重量%の範囲のものが好ましく、特に好ましくはヨウ素価が10～24の範囲、エチレン比率が50～60重量%の範囲のものである。

【0014】

上記E P D Mに含まれるジエン系モノマー（第3成分）としては、特に限定はないが、炭素数5～20のジエン系モノマーが好ましく、具体的には、1, 4-ペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、2, 5-ジメチル-1, 5-ヘキサジエン、1, 4-オクタジエン、1, 4-シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、ジシクロペントジエン（D C P）、5-エチリデン-2-ノルボルネン（E N B）、5-ブチリデン-2-ノルボルネン、2-メタリル-5-ノルボルネン、2-イソプロペニル-5-ノルボルネン等があげられる。これらジエン系モノマー（第3成分）のなかでも、ジシクロペントジエン（D C P）、5-エチリデン-2-ノルボルネン（E N B）が好ましい。

【0015】

上記特定のゴム（A成分）とともに用いられる過酸化物加硫剤（B成分）としては、例えば、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、1, 1-ジ-t-ブチルペルオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキ

サン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジベンゾイルペルオキシヘキサン、n-ブチル-4, 4'-ジ-t-ブチルペルオキシバレレート、ジクミルパーオキサイド、t-ブチルペルオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルペルオキシージイソプロピルベンゼン、t-ブチルクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-t-ブチルペルオキシヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-t-ブチルペルオキシヘキシン-3等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。これらのなかでも、臭気が問題ない点で、ジ-t-ブチルペルオキシージイソプロピルベンゼンが好適に用いられる。

【0016】

上記過酸化物加硫剤（B成分）の配合割合は、上記特定のゴム（A成分）100重量部（以下「部」と略す）に対して、1.5～20部の範囲内が好ましい。すなわち、B成分が1.5部未満であると、架橋が不充分で、ホースの強度に劣り、逆にB成分が20部を超えると、硬くなりすぎ、ホースの柔軟性に劣る傾向がみられるからである。

【0017】

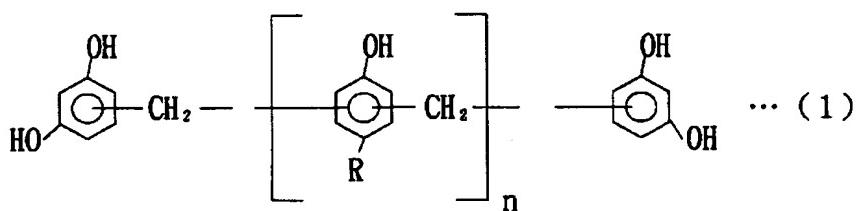
上記A成分およびB成分とともに用いられるレゾルシノール系化合物（C成分）としては、主に接着剤として作用するものであれば特に限定はなく、例えば、変性レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂、レゾルシン、レゾルシン・ホルムアルデヒド（R F）樹脂等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。これらのなかでも、蒸散性、吸湿性、ゴムとの相溶性の点で、変性レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂が好適に用いられる。

【0018】

上記変性レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂としては、例えば、下記の一般式（1）～（3）で表されるものがあげられる。このなかでも、下記の一般式（1）で表されるものが特に好ましい。

【0019】

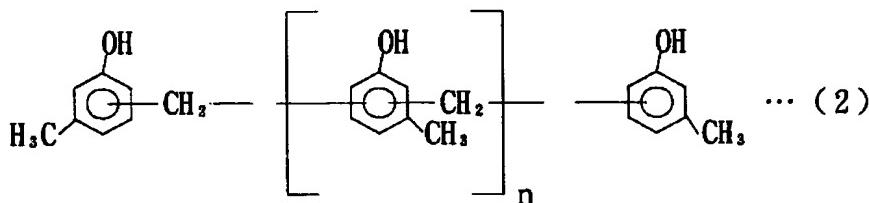
【化3】



〔式中、Rは炭化水素基を示し、nは0もしくは正数である。〕

【0020】

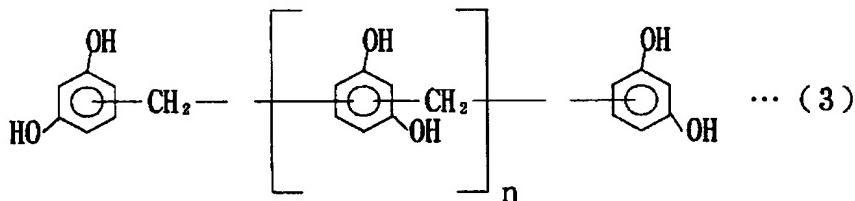
【化4】



〔式中、nは0もしくは正数である。〕

【0021】

【化5】



〔式中、nは0もしくは正数である。〕

【0022】

上記一般式(1)～(3)において、nは0もしくは正数を示すが、好ましくはn=0～3である。

【0023】

上記レゾルシノール系化合物(C成分)の配合割合は、上記特定のゴム(A成分)100部に対して、0.1～10部の範囲内が好ましく、特に好ましくは0

5～5部の範囲内である。すなわち、C成分が0.1部未満であると、補強糸との接着性に劣り、逆にC成分が10部を超えると、コストアップにつながるからである。

【0024】

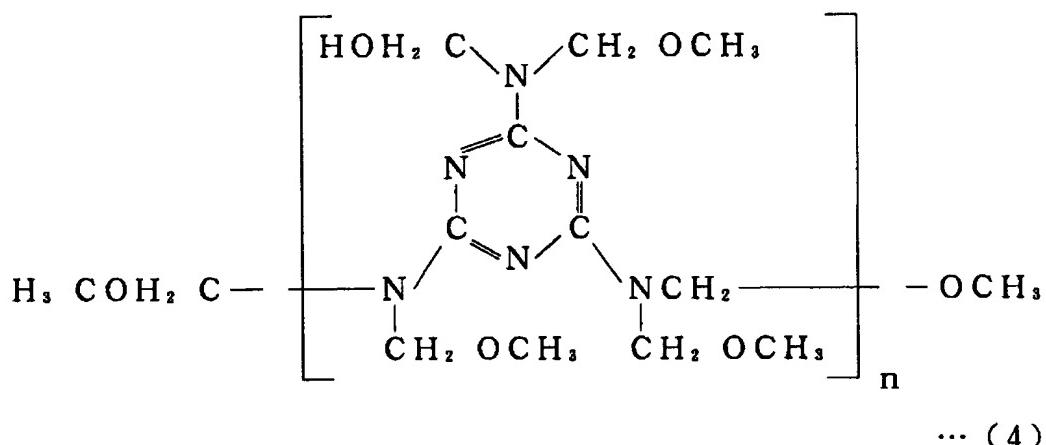
上記A～C成分とともに用いられるメラミン樹脂（D成分）としては、主に接着助剤として作用するものであれば特に限定はなく、例えば、ホルムアルデヒド・メラミン重合物のメチル化物、ヘキサメチレンテトラミン等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。これらのなかでも、蒸散性、吸湿性、ゴムとの相溶性の点で、ホルムアルデヒド・メラミン重合物のメチル化物が好適に用いられる。

【0025】

上記ホルムアルデヒド・メラミン重合物のメチル化物としては、例えば、下記の一般式（4）で表されるものが好適に用いられる。

【0026】

【化6】



〔式中、nは正数である。〕

【0027】

上記一般式（4）において、nは正数を示すが、好ましくはn=1～3である

【0028】

上記メラミン樹脂（D成分）としては、上記一般式（4）で表される化合物の混合物が好ましく、 $n = 1$ の化合物が 43～44重量%、 $n = 2$ の化合物が 27～30重量%、 $n = 3$ の化合物が 26～30重量%の混合物が特に好ましい。

【0029】

また、上記レゾルシノール系化合物（C成分）と、メラミン樹脂（D成分）との配合比は、重量比で、C成分/D成分 = 1/0.5～1/2 の範囲内が好ましく、特に好ましくは C成分/D成分 = 1/0.77～1/1.5 の範囲内である。すなわち、D成分の重量比が 0.5 未満であると、引張強さ（TB）や伸び（EB）等の常態物性が若干悪くなる傾向がみられ、逆に D成分の重量比が 2 を超えると、接着性が飽和し接着力が安定するため、それ以上 D成分を増量しても、コストが高くなるだけで、コストに見合う接着性の向上効果は期待できないからである。

【0030】

上記A～D成分とともに用いられるエポキシ樹脂（E成分）としては、特に限定はなく、例えば、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、トリフェニルグリシジルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルグリシジルメタン型エポキシ樹脂、アミノフェノール型エポキシ樹脂、ジアミドジフェニルメタン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾール型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂等があげられる。これらは単独でもしくは 2 種以上併せて用いられる。

【0031】

上記エポキシ樹脂（E成分）の配合割合は、上記特定のゴム（A成分）100部に対して、1～20部の範囲内に設定することが好ましく、特に好ましくは 3～10部の範囲内である。すなわち、上記エポキシ樹脂（E成分）が 1 部未満であると、特定のゴム層と補強糸層との接着性向上効果が乏しく、逆に 20 部を超えると、耐熱性が悪くなったり、高温シール性が悪くなる傾向がみられるからである。

【0032】

なお、上記特定のゴム層を形成するゴム層用材料としては、上記A～E成分に

加えて、カーボンブラック、プロセスオイル等を配合することが好ましく、また、老化防止剤、加工助剤、架橋促進剤、白色充填剤、反応性モノマー、発泡剤等を必要に応じて適宜配合しても差し支えない。

【0033】

上記補強糸層を形成する補強糸としては、特に限定はなく、例えば、アラミド（芳香族ポリアミド）糸、ナイロン6、ナイロン66等のナイロン（ポリアミド）糸、レーヨン糸、ポリエステル糸等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。これらのなかでも、耐熱性に優れる点で、アラミド糸が好適に用いられる。

【0034】

上記補強糸の編み組み方法は、特に限定はなく、例えば、スパイラル編み、ブレード編み等があげられる。

【0035】

つぎに、本発明のホースの製法について、図1に示すホースを用いて具体的に説明する。すなわち、まず、上記A～E成分および必要に応じてその他の成分を配合し、これらをロール、ニーダー、バンバリー・ミキサー等の混練機を用いて混練することにより、上記特定のゴム層を形成するゴム層用材料を調製する。そして、このゴム層用材料を押出成形した後、この表面に、接着剤を塗布することなしに（接着剤レスで）、直接、補強糸をスパイラル状に巻き付けて補強糸層2を形成する。ついで、この補強糸層2の外周面に、接着剤レスで、上記ゴム層用材料を押出成形した後、これらを所定の条件で加熱することにより、内側ゴム層1の外周面に補強糸層2が一体形成され、この補強糸層2の外周面に外側ゴム層3が一体形成されてなる3層構造（内側ゴム層1／補強糸層2／外側ゴム層3）のホース（図1参照）を得ることができる。

【0036】

このようにして得られるホースの寸法は、特に限定されるものではなく、外径は、通常、8～50mm程度であり、ホースの総厚み（ホース壁厚）は、通常、1.8～6mm程度である。また、ホースを構成する各層の厚みも、各層の目的とする機能が充分に達成され得るような範囲内であれば特に限定はなく、例えば

、内側ゴム層1の厚みは、通常、1～4mm程度であり、外側ゴム層3の厚みは、通常、0.8～2mm程度である。

【0037】

なお、本発明においては、上記内側ゴム層1および外側ゴム層3は、必ずしも上記A～E成分を用いて形成されてなる特定のゴム層で構成する必要はなく、上記内側ゴム層1および外側ゴム層3のいずれか一方を、上記A～E成分以外の汎用のゴム材料を用いてなる汎用ゴム層とすることも可能である。

【0038】

また、本発明のホースは、図1に示すような、3層構造（内側ゴム層1／補強糸層2／外側ゴム層3）に限定されるものではなく、先に述べたように、特定のゴム層と、補強糸層との積層構造を有する2層以上の構造であれば、特に限定されるものではない。

【0039】

このようにして得られた本発明のホースの用途は、特に限定はないが、自動車等の車両におけるエンジンとラジエーターとの接続に用いられるラジエーターホース、エンジンとヒーターコアとの接続に用いられるヒーターホース等のエンジン冷却系ホース、クーラー用冷媒輸送ホース、メタノール燃料ホース、水素燃料ホース等の燃料電池車用ホース、ガソリン燃料ホース等の自動車用ホースとして好適に用いることができる。なお、EPDMもしくはEPMは耐ガソリン性に劣るため、本発明のホースをガソリン燃料ホースとして用いる場合は、上記特定のゴム層は、ガソリンと直接することがないように、内層以外の構成層（例えば、外層）として用いることが望ましい。

【0040】

つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0041】

まず、実施例および比較例に先立ち、下記に示す材料を準備した。

【0042】

[EPDM (A成分)]

住友化学工業社製、エスプレン501A [ヨウ素価：12、エチレン比率：5

0重量%、ムーニー粘度(ML 1+4 100℃) : 43]

【0043】

[EPM(A成分)]

住友化学工業社製、エスプレン201

【0044】

[過酸化物加硫剤(B成分)]

ジ-*t*-ブチルペルオキシージイソプロピルベンゼン(日本油脂社製、ペロキシモンF-40)

【0045】

[レゾルシノール系化合物(C成分)]

前記一般式(1)で表される変性レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂(住友化学工業社製、スミカノール620)

【0046】

[メラミン樹脂(D成分)]

ホルムアルデヒド・メラミン重合物のメチル化物(住友化学工業社製、スミカノール507A)

【0047】

[エポキシ樹脂(E成分)]

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、エピコート828)

【0048】

[カーボンブラック]

東海カーボン社製、シーストS○

【0049】

[プロセスオイル]

出光興産社製、ダイアナプロセスPW-380

【0050】

[加硫促進剤①]

テトラメチルチウラムジスルフィド(三新化学社製、サンセラーTT)

【0051】

〔加硫促進剤②〕

ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛（三新化学社製、サンセラーPZ）

【0052】

〔加硫促進剤③〕

メルカプトベンゾチアゾール（三新化学社製、サンセラーM）

【0053】

〔加硫剤〕

硫黄

【0054】

【実施例1】

まず、後記の表1に示す各成分を同表に示す割合で配合し、ロールを用いて混練して、ゴム層用材料を調製した。そして、このゴム層用材料を押出成形した後、この表面に編組機を用いて、補強糸（アラミド糸）をスパイラル状に巻き付けて補強糸層を形成した。ついで、この補強糸層の外周面に、上記ゴム層用材料を押出成形した後、これらを160℃で45分間加熱することにより、内側ゴム層（厚み2mm）の外周面に補強糸層が一体形成され、さらにこの補強糸層の外周面に外側ゴム層（厚み2mm）が一体形成されてなるホース（内径：27mm）を作製した。

【0055】

【実施例2～6】

後記の表1に示す各成分を同表に示す割合で配合し、ロールを用いて混練して、ゴム層用材料を調製した。そして、このゴム層用材料を用いて、実施例1と同様にして、ホースを作製した。なお、実施例6については、補強糸（アラミド糸）に代えて、補強糸（ナイロン糸：ナイロン66）を用いた。

【0056】

【比較例1】

レゾルシノール系化合物、メラミン樹脂およびエポキシ樹脂をいずれも配合しない以外は、実施例1と同様にして、ゴム層用材料を調製した。そして、このゴ

ム層用材料を用いて、実施例1と同様にして、ホースを作製した。

【0057】

【比較例2】

補強糸層と外側ゴム層との界面に接着剤（E P D Mゴム系接着剤）を塗布する以外は、比較例1と同様にして、ホースを作製した。

【0058】

【比較例3，4】

後記の表2に示す各成分を同表に示す割合で配合し、ロールを用いて混練して、ゴム層用材料を調製した。そして、このゴム層用材料を用いて、実施例1と同様にして、ホースを作製した。

【0059】

このようにして得られた実施例品および比較例品のホースを用いて、下記の基準に従い、各特性の評価を行った。これらの結果を、後記の表1および表2に併せて示した。

【0060】

〔引張強さ（T B）、伸び（E B）〕

上記ゴム層用材料を160℃で45分間プレス加硫して、厚み2mmの加硫ゴムシートを作製した。ついで、J I S 5号ダンベルを打ち抜き、J I S K 6251に準じて、引張強さ（T B）および伸び（E B）を評価した。なお、引張強さ（T B）および伸び（E B）については、値が大きい程良好である。

【0061】

〔接着性〕

上記各ホースから、補強糸層とゴム層（外側ゴム層）の積層構造を切り出し、これを引張試験機（J I S B 7721）に取り付けて、ゴム層側を固定して補強糸層側を毎分50mmの速度で引張り、接着力（kg／25mm）を測定した。また、その際に補強糸層とゴム層との剥離状態も目視により観察し、ゴム層が破壊したものを○、補強糸層とゴム層の界面が剥離したものを×として評価した。

【0062】

〔シール性〕

上記各ホースの両端に金属製口金を取り付けた後、ホース内に冷却水（LLC）を充填した。そして、ホースの片端より、0.2 MPaの圧力をホース内の冷却水に加えた際の、冷却水の洩れの状況を目視観察した。評価は、冷却水の洩れ等の異常がないものを○、口金部に冷却水のにじみがあるものを△、冷却水の洩れがあるものを×とした。

【0063】

【表1】

(重量部)

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
ゴム層	EPDM	100	100	100	100	—	100
	EPM	—	—	—	—	100	—
	過酸化物加硫剤	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
	レゾルシノール系化合物	1	1	1	5	1	1
	メラミン樹脂	0.77	0.77	0.77	3.85	0.77	0.77
	エポキシ樹脂	5	1	20	5	5	5
	カーボンブラック	100	100	100	100	100	100
	プロセスオイル	60	60	60	60	60	60
補強系層	補強糸	アラミド糸	アラミド糸	アラミド糸	アラミド糸	アラミド糸	ナイロン糸
TB (MPa)		13.0	13.0	12.8	10.5	7.5	13.0
EB (%)		250	250	250	250	450	450
接着剤の塗布		無し	無し	無し	無し	無し	無し
接着力 (kg/25mm)		3.0	2.8	3.4	3.3	3.0	4.5
剥離状態		○	○	○	○	○	○
シール性		○	○	○	○	○	○

【0064】

【表2】

(重量部)

		比 較 例			
		1	2	3	4
ゴム層	EPDM	100	100	100	100
	EPM	—	—	—	—
	過酸化物加硫剤	4.2	4.2	—	4.2
	レゾルシノール系化合物	—	—	1	1
	メラミン樹脂	—	—	0.77	0.77
	エポキシ樹脂	—	—	—	—
	カーボンブラック	100	100	100	100
	プロセスオイル	60	60	60	60
	加硫促進剤①	—	—	0.75	—
	加硫促進剤②	—	—	0.75	—
補強糸層	加硫促進剤③	—	—	0.5	—
	加硫剤	—	—	1.5	—
補強糸層	補強糸	アラミド糸	アラミド糸	アラミド糸	アラミド糸
TB (MPa)		14.0	14.0	13.3	13.0
EB (%)		260	260	500	250
接着剤の塗布		無し	有り	無し	無し
接着力 (kg/25mm)		0.1	1.5	0.2	2.3
剥離状態		×	×	×	×
シール性		×	×	×	△

【0065】

上記結果より、実施例品のホースは、ゴム層破壊が生じることから、接着力が

極めて高く、シール性に優れていることがわかる。また、実施例品のゴム層の引張強さ（T B）および伸び（E B）は、接着剤成分（レゾルシノール系化合物、メラミン樹脂、エポキシ樹脂）を配合していない比較例1品のゴム層の物性〔引張強さ（T B）および伸び（E B）〕と略同等であることから、接着剤成分を配合してもゴム本来の物性を損なわないことがわかる。

【0066】

これに対して、比較例1品のホースのゴム層は、接着剤成分（レゾルシノール系化合物、メラミン樹脂、エポキシ樹脂）を含有しないため、接着力が極めて低く、シール性に劣ることがわかる。比較例2品は、補強糸層とゴム層（外側ゴム層）との界面に接着剤を塗布しているが、実施例品に比べて、接着力が低く、界面剥離が生じ、シール性に劣ることがわかる。比較例3品のホースのゴム層は、過酸化物加硫剤ではなく硫黄系加硫剤を用いているため、接着力が低く、界面剥離が生じ、シール性に劣ることがわかる。この理由は、硫黄系加硫剤は過酸化物加硫剤に比べて加硫速度が速く、補強糸層と接着する前にゴム層自身が加硫するため、接着力に劣るものと推測される。比較例4品のホースのゴム層は、レゾルシノール系化合物およびメラミン樹脂を用いているが、エポキシ樹脂を用いていないため、補強糸層との接着力がやや劣り、シール性能もやや劣ることがわかる。

【0067】

【発明の効果】

以上のように、本発明のホースは、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体（E P D M）等のゴム材に、レゾルシノール系化合物およびメラミン樹脂とともに、エポキシ樹脂を練り込み、これらを過酸化物加硫剤を用いて加硫しているため、特に接着剤を塗布することなく、ゴム層と補強糸層との接着性を向上させることができる。その結果、補強糸層の糸ずれが生じにくく、ホースの外径変化率が小さくなるため、パイプ等の接続部での隙間がなくなり、シール性が格段に向上するという優れた効果を奏する。

【0068】

また、本発明のホースは、接着剤の塗布工程を不要とすることができるた

め、接着剤のポットライフの心配や濃度管理等も不要となり、安定生産性に優れるとともに、接着剤の希釈溶媒である有機溶媒を使用することもなく、環境汚染等の問題も生じない。さらに、従来の硫黄加硫系ではなく、過酸化物加硫剤を用いて加硫するものであるため、酸化亜鉛の配合を不要化（亜鉛フリー化）することができ、ホース目詰まりやシール部での液洩れ等のホース不具合を解消することができる。

【0069】

また、上記エポキシ樹脂の特定のゴムに対する配合割合を、所定の範囲内に設定すると、特定のゴム層と補強糸層との接着力がさらに向上する。

【0070】

そして、上記アラミド糸を用いて補強糸層を形成すると、ホースの耐熱性が向上する。

【0071】

なお、上記レゾルシノール系化合物とメラミン樹脂との配合比を、所定の範囲に設定すると、特定のゴム層と補強糸層との接着力がさらに向上する。そして、上記レゾルシノール系化合物の特定のゴムに対する配合割合を所定の範囲に設定すると、特定のゴム層と補強糸層との接着力がさらに向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

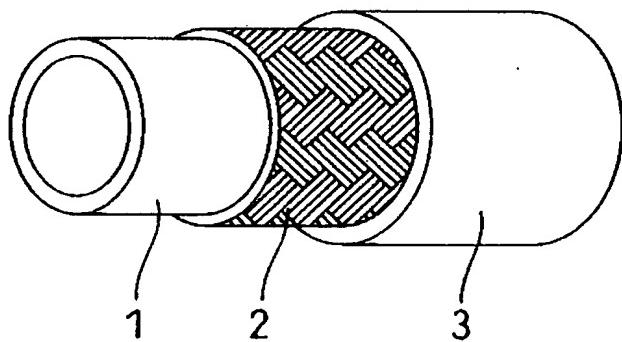
本発明のホースの一例を示す斜視図である。

【符号の説明】

- 1 内側ゴム層
- 2 補強糸層
- 3 外側ゴム層

【書類名】 図面

【図1】



1 : 内側ゴム層

2 : 補強糸層

3 : 外側ゴム層

【書類名】要約書

【要約】

【課題】接着剤を用いることなく、補強糸層とゴム層との接着力が高く、シール性に優れたホースを提供する。

【解決手段】ゴム層1，3と、補強糸層2との積層構造を有するホースであって、上記ゴム層1，3が、下記の（A）～（D）および（E）を用いて形成されているホース。

（A）エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体およびエチレン-プロピレン共重合体の少なくとも一方からなるゴム。

（B）過酸化物加硫剤。

（C）レゾルシノール系化合物。

（D）メラミン樹脂。

（E）エポキシ樹脂。

【選択図】図1

出願人履歴情報

識別番号 [000219602]

1. 変更年月日 1999年11月15日

[変更理由] 住所変更

住 所 愛知県小牧市東三丁目1番地

氏 名 東海ゴム工業株式会社